

Mischungen zur Herstellung von Reaktivschmelzklebstoffen sowie daraus erhältliche Reaktivschmelzklebstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen zur Herstellung von verbesserten Reaktivschmelzklebstoffen sowie daraus erhältliche Reaktivschmelzklebstoffe.

Reaktivschmelzklebstoffe sind bei Raumtemperatur feste Substanzen. Sie werden durch Erwärmen aufgeschmolzen und auf ein Substrat aufgebracht. Beim Abkühlen verfestigt sich die Klebmasse wieder und bindet somit das Substrat. Zusätzlich vernetzen die in der Klebmasse enthaltenen Polymere durch Reaktion mit Feuchtigkeit, wodurch ein entgültiges, irreversibles Aushärten erfolgt.

Derartige Klebstoffe sind beispielsweise in US 5,021,507 beschrieben. Hauptbestandteil dieser Klebstoffe sind Verbindungen mit freien Isocyanatgruppen, welche meist durch Kondensationsreaktion eines Überschusses von Polyisocyanatgruppen mit Polyol erhalten werden. Zur Verbesserung der Hafteigenschaften auf bestimmten Substraten wurden diesen Verbindungen mit freien Isocyanatgruppen Bindemittel, bestehend aus Polymeren aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, zugegeben. Als Bindemittel werden typischerweise Polyalkyl(meth)acrylate mit C₁- bis C₁₂-Alkylgruppen verwendet. Diese werden aus den entsprechenden Monomeren entweder vor der Zugabe zu den Urethanen oder in deren Beisein durch freie, radikalische Polymerisation polymerisiert.

In US 5,866,656 sowie WO 99/28363 werden Reaktivschmelzklebstoffe beschrieben, bei denen die Bindemittel aus Polyalkyl(meth)acrylat kovalent an die Verbindungen mit freien Isocyanatgruppen in der Klebstoffzusammensetzung gebunden sind. Da diese Bindung meist

durch eine Kondensationsreaktion erfolgt, spricht man bei solchen Klebstoffen, bei denen diese Bindung ausgebildet ist, von Klebstoffen in der Kondensationsstufe.

Die so erhaltenen Reaktivklebstoffe zeichnen sich gegenüber US 5,021,507 durch eine erhöhte Elastizität und eine verbesserte Haftung auf bestimmten Metallsubstraten sowie einer längeren offenen Zeit, der Zeit die man hat um den Klebstoff zu verarbeiten, aus.

Allerdings weisen diese Reaktivschmelzklebstoffe erhebliche Nachteile auf. So zeigen sie beispielsweise nur eine geringe Anfangsfestigkeit. Demzufolge müssen die Substrate nach dem Auftragen der Klebemasse lange fixiert werden.

Ein weiterer Nachteil der Reaktivklebstoffe des Standes der Technik ist, dass diese beim Verarbeiten eine hohe Viskosität aufweisen, wodurch ein Verarbeiten des geschmolzenen Reaktivschmelzklebstoffs, vor allem das Auftragen auf poröse Substrate, erschwert wird. Teilweise tritt auch Vergelung in der Kondensationsstufe auf.

Ein weiterer Nachteil ist, dass der extrahierbare Anteil im ausgehärteten Klebstoff recht hoch ist. Dies verringert unter anderem die Beständigkeit der Klebemasse gegenüber Lösesmitteln.

Ein weiterer Nachteil ist eine häufig nur ungenügende Viskositätsstabilität des Reaktivschmelzklebstoffs in der Schmelze bei 130 °C, wodurch vor allem die Verarbeitbarkeit erschwert wird.

In Anbetracht des hierin identifizierten und diskutierten Stands der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen Reaktivklebstoff zur Verfügung zu stellen, der eine große Anfangsfestigkeit aufweist, ohne dass Vergelung in der Kondensationsstufe auftritt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war die Verringerung der Viskosität der Schmelze des Reaktivklebstoffs bei gegebener Temperatur um die Verarbeitbarkeit der Klebmasse in geschmolzenem Zustand zu verbessern.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war die Verbesserung der Viskositätsstabilität des Reaktivklebstoffs bei 130 °C in der Schmelze, um die Verarbeitbarkeit der Klebmasse in geschmolzenem Zustand zu verbessern.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, einen Reaktivschmelzklebstoff zur Verfügung zu stellen, der eine verbesserte Elastizität der Klebefuge und damit eine verbesserte Bindung der Substrate gewährleistet.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, einen Reaktivschmelzklebstoff zur Verfügung zu stellen, der sehr gute Hafteigenschaften auf unterschiedlichen Materialien aufweist.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, einen Reaktivschmelzklebstoff zur Verfügung zu stellen, der einen geringen Anteil an extrahierbaren Komponenten in der ausgehärteten Klebmasse aufweist und gut Lösemittelbeständig ist.

Diese und nicht näher genannte weitere Aufgaben, die sich jedoch für den Fachmann ohne weiteres aus den einleitenden Erörterungen des Standes der Technik ergeben, werden erfindungsgemäß durch einen Reaktivschmelzklebstoff, erhältlich aus einer Mischung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Zweckmäßige Modifikationen dieser erfindungsgemäßen Mischung zur Herstellung eines

Reaktivschmelzklebstoffs werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Ansprüchen unter Schutz gestellt.

Dadurch, dass ein Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltendes Polymer, erhältlich durch Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, mit einer Polydispersität D von kleiner als 1,8, vorzugsweise D kleiner als 1,6, besonders bevorzugt D kleiner als 1,3, als Bindemittel verwendet wird, wobei D aus dem Quotienten des gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w und des zahlenmittleren Molekulargewicht M_n erhalten wird, bestimmbar beispielsweise durch Gelpermeationschromatographie, gelingt es überraschend einen Reaktivschmelzklebstoff zur Verfügung zu stellen, der eine hohe Anfangsfestigkeit aufweist, und keine Probleme mit Vergelung in der Kondensationsstufe aufweist.

Darüber hinaus können durch den erfindungsgemäßen Reaktivschmelzklebstoff gegenüber dem Stand der Technik eine Reihe von Vorteilen erzielt werden, die nicht ohne weiteres vorhersehbar waren. Hierzu gehören unter anderem:

Eine erhöhte Anfangsfestigkeit sowie eine höhere Elastizität in der ausgehärteten Klebefuge, die durch die Verwendung eines Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltenden Polymers als Bindemittel mit einem höheren zahlenmittleren Molekulargewicht bei konstanter Hydroxylzahl erhalten wird, wobei keine Vergelung in der Kondensationsstufe auftritt.

Eine erhöhte Anfangsfestigkeit sowie eine höhere Festigkeit der ausgehärteten Klebefuge, die durch die Verwendung eines Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltenden Polymers als Bindemittel mit einer größeren Hydroxylzahl bei konstantem zahlenmittleren Molekulargewicht erhalten wird.

Eine erleichterte Verarbeitbarkeit des Klebstoffs durch eine geringere Viskosität der Schmelze des Reaktivschmelzklebstoffs bei Verwendung eines Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltenden Polymers als Bindemittel bei gleichem zahlenmittleren Molekulargewicht und ansonsten gleichbleibenden Bedingungen.

Ein erfindungsgemäßer Reaktivschmelzklebstoff ist erhältlich aus einer Mischung, die 10 bis 80 Gewichtsprozent einer Verbindung mit freien Isocyanatgruppen und 20 bis 90 Gewichtsprozent eines Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltenden Polymers, erhältlich durch Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, aufweist.

Als erfindungsgemäße Verbindung mit freien Isocyanatgruppen kann jede Verbindung gewählt werden, die zwei oder mehr freie Isocyanatgruppen pro Molekül aufweist. Solche Polyisocyanate sind allgemein bekannt. Bevorzugt werden niedermolekulare Polyisocyanate mit 2 freien Isocyanatgruppen verwendet. Zu diesen Diisocyanaten gehören Diisocyanate, deren Isocyanatgruppen durch einen organischen Rest, bestehend aus verzweigten oder unverzweigten, substituierten oder unsubstituierten, aliphatischen Alkylgruppen, verbunden werden. Beispiele solcher Verbindungen sind Ethylendiisocyanat, Ethylidendiisocyanat, Propylendiisocyanat Butylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat und Dichlorohexamethylendiisocyanat.

Ebenso können die Isocyanatgruppen durch Reste verbunden werden, die gesättigte, zyklische Kohlenwasserstoffe aufweisen. Diese können unsubstituiert oder substituiert sein. Dazu gehören 3-Isocyanatomethyl-3,3,5-trimethylcyclohexylisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-3,3,5-trimethylcyclohexylisocyanatcyanurat, Cyclopentyl-1,3-diisocyanat, Cyclohexyl-1,4-diisocyanat und Cyclohexyl-1,2-diisocyanat.

Besonders bevorzugt werden Diisocyanate, deren organischer Rest einen substituierten oder unsubstituierten Aromaten aufweist. Zu diesen Verbindungen gehören beispielsweise Toluoldiisocyanat, 4,4-Diphenylmethandiisocyanat, 2,2-Diphenylpropan-4,4-diisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenyl-4,4-diisocyanat, Azobenzol-4,4-diisocyanat, Diphenylsulfon-4,4-diisocyanat, Furfurylidiisocyanat und 1-Chlorobenzol-2,4-diisocyanat.

Zu Verbindungen mit mehr als 2 freien Isocyanatgruppen, die im Rahmen dieser Erfindung verwendet werden können, gehören beispielsweise, 4,4,4-Triisocyanatotriphenylmethan, 1,3,5-Triisocyanatobenzol, 2,4,6-Triisocyanatotoluol und 4,4-Dimethyldiphenylmethan-2,2,5,5-tetraisocyanat.

Weitere, bevorzugte Verbindungen mit freien Isocyanatgruppen sind Oligourethane, sogenannte Urethan Vorpolymere, die reaktive, isocyanathaltige Endgruppen aufweisen. Besonders bevorzugte Verbindungen sind Urethan-Vorpolymere, die durch Polykondensationsreaktion einer oder mehrerer, niedermolekularen Verbindung mit freien Isocyanatgruppen und einer oder mehreren Verbindung mit freien Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen erhältlich ist. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Urethan-Vorpolymere, die durch Polykondensation einer oder mehrerer niedermolekularer Verbindung mit freien Isocyanatgruppen und einem oder mehreren Polyhydroxyverbindungen erhältlich sind. Hier wiederum besonders bevorzugt sind Dihydroxyverbindungen. Diese können OH-terminierte Polyether sein wie Polyethylenoxiddiol, Polypropylenoxiddiol, Diol-Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid sowie Diole aus Butylenoxid. Auch Polyesterpolyole wie das OH-terminierten Kondensationsprodukt aus mindestens einer C₂-C₁₈-Dicarbonsäure und mindestens einem Diol aus der Gruppe der C₂-C₁₆-Alkylendiole können verwendet werden. Aber auch niedermolekulare Diole wie beispielsweise

Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, und Tetrapropylenglykol können als Diolkomponente verwendet werden.

Erfindungsgemäß können auch höher funktionalisierte OH-Komponenten wie beispielsweise Polyethylenoxidtriol, Polypropylenoxidtriol, Triol-Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Triole aus Butylenoxid zur Herstellung des Urethan-Vorpolymers verwendet werden.

Besonders bevorzugt sind Urethan-Vorpolymere mit freien Isocyanatgruppen, die durch Polykondensation von einer oder mehreren niedermolekularen Diisocyanaten mit einem oder mehreren niedermolekularen Diolen erhältlich sind.

Des weiteren können im Rahmen dieser Erfindung Urethan-Vorpolymere, erhältlich durch Kondensationspolymerisation von Verbindungen mit freien Isocyanatgruppen mit Polyamino- oder Polymercapto- enthaltenden Verbindungen, entweder alleine, oder zusammen mit einer oder mehreren Verbindungen mit freien Hydroxygruppen, vorzugsweise einer oder mehrerer der oben aufgeführten Verbindungen mit freien Hydroxygruppen verwendet werden. Beispiele für Polyaminoverbindungen die im Rahmen dieser Erfindung verwendet werden können sind

Diaminopolypropylenglykol oder Diaminopolyethylenglykol, sowie niedermolekulare Verbindungen wie Ethylendiamin, Hexaethylendiamin, und Ähnliche; für Polymercaptoverbindungen Polythioether. Aber auch gemischte Verbindungen wie beispielsweise Ethanolamin, Propanolamin, N-Methyldiethanolamin und Ähnliche können verwendet werden.

Das Molekulargewicht der Urethan-Vorpolymere liegt im allgemeinen im Bereich von 100 bis 50 000 g/mol, vorzugsweise zwischen 200 und 30 000 g/mol und besonders bevorzugt zwischen 500 und 20 000 g/mol ohne dass hierdurch das Molekulargewicht beschränkt werden soll.

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Klebmassen kann jedes Polymer, erhältlich aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, das eine Hydroxyfunktionalität und/oder Aminofunktionalität und/oder Mercaptofunktionalität von zusammen größer 1 und einer Polydispersität D kleiner als 1,8, vorzugsweise D kleiner als 1,6, besonders bevorzugt D kleiner als 1,3, aufweist, als Bindemittel verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltende Polymere, erhältlich durch Copolymerisation eines oder mehrerer hydroxyfunktionalisierten und/oder aminofunktionalisierten und/oder mercaptofunktionalisierten Monomeren und eines oder mehrerer Monomeren ohne eine solche Funktionalität, beispielsweise von Alkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure, von Vinylestern, Vinylethern, Fumaraten, Maleaten, Styrolen, und Acrylonitrilen verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Hydroxygruppen tragende Polymere, erhältlich durch Copolymerisation von hydroxyfunktionalisierten (Meth)acrylaten und (Meth)acrylaten ohne Hydroxyfunktion.

Der Ausdruck (Meth)acrylate umfasst Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden.

Diese Monomere sind weithin bekannt. Zu diesen gehören unter anderem (Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie z. B. Oleyl(meth)acrylat, 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat; Aryl(meth)acrylate, wie Benzyl(meth)acrylat oder Phenyl(meth)acrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein können; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat,

Bornyl(meth)acrylat;
(Meth)acrylate von Etheralkoholen, wie
Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Vinyloxyethoxyethyl(meth)acrylat;
und mehrwertige (Meth)acrylate, wie
Trimethyloxypropantri(meth)acrylat,
sowie die jeweiligen am Substituenten hydroxyfunktionalisierten und/oder
aminofunktionalisierten und/oder
mercaptofunktionalisierten(Meth)acrylaten. Hierzu zählen beispielsweise
3-Hydroxypropyl(meth)acrylat,
2-Hydroxyethyl(meth)acrylat und 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat.

Neben den zuvor dargelegten (Meth)acrylaten können die zu
polymerisierenden Zusammensetzungen auch weitere ungesättigte
Monomere aufweisen, die mit den zuvor genannten (Meth)acrylaten
copolymerisierbar sind.

Hierzu gehören unter anderem 1-Alkene, wie Hexen-1, Hepten-1;
verzweigte Alkene, wie beispielsweise Vinylcyclohexan, 3,3-Dimethyl-1-
propen, 3-Methyl-1-diisobutyl-, 4-Methylpenten-1; Acrylnitril; Vinylester,
wie Vinylacetat;

Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der
Seitenkette, wie z. B. α -Methylstyrol und α -Ethylstyrol, substituierte Styrole
mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol,
halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrol, Dichlorstyrol,
Tribromstyrol und Tetrabromstyrol;

Heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-
Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin,
Vinylpyrimidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 2-Methyl-
1-vinylimidazolVinylloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan,
Vinylthiazole, Vinyloxazole; Vinyl- und Isoprenylether;

Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid,
Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid und

Diene, wie beispielsweise Divinylbenzol, sowie die jeweiligen hydroxyfunktionalisierten und/oder aminofunktionalisierten und/oder mercaptofunktionalisierten Verbindungen.

Im allgemeinen werden diese Comonomere in einer Menge von 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt, wobei die Verbindungen einzeln oder als Mischung verwendet werden können.

Diese Copolymere können auch im Substituenten eine Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Mercaptofunktionalität aufweisen. Solche Monomere sind beispielsweise Vinylpiperidin, 1-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, hydrierte Vinylthiazole und hydrierte Vinyloxazole.

Bevorzugt werden diese Monomere so eingesetzt, dass das daraus erhaltene Polymer eine Glastemperatur im Bereich von -48 °C bis 105 °C, in einer bevorzugten Ausführungsform von 15 bis 85 °C aufweist.

Vorzugsweise weist das Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltende Polymer ein zahlenmittleres Molekulargewicht größer gleich 5 000 g/mol und kleiner gleich 100 000 g/mol, besonders bevorzugt größer gleich 7 000 g/mol und kleiner gleich 80 000 g/mol und ganz besonders bevorzugt größer gleich 10 000 g/mol und kleiner gleich 60 000 g/mol, auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltende Polymer eine Hydroxylzahl größer gleich 4 und kleiner gleich 80, besonders bevorzugt von größer gleich 6 und kleiner gleich 60 und ganz besonders bevorzugt größer gleich 8 und kleiner gleich 40 auf, ohne, dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Hydroxylzahl gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxid der Essigsäuremenge äquivalent sind, die von 1000 mg Substanz bei der Acetylierung gebunden wird. Da die Acetylierung die Einführung einer Acetylgruppe in organische Verbindungen, die OH-, SH- und NH₂-Gruppen enthalten, umfasst, werden durch die Hydroxylzahl auch SH- und NH₂-Gruppen erfasst.

Dabei kann das Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltende Polymer bei einem zahlenmittleren Molekulargewicht größer gleich 5 000 g/mol und kleiner gleich 25 000 g/mol eine Hydroxylzahl von vorzugsweise kleiner gleich 40, bei einem zahlenmittleren Molekulargewicht größer 25 000 g/mol und kleiner gleich 60 000 g/mol eine Hydroxylzahl von vorzugsweise kleiner gleich 20 und bei einem zahlenmittleren Molekulargewicht größer 60 000 g/mol und kleiner gleich 100 000 g/mol eine Hydroxylzahl von vorzugsweise kleiner gleich 10 aufweisen, ohne, dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die geforderte Polydispersität D des Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltenden Polymers von kleiner als 1,8, vorzugsweise D kleiner 1,6, besonders bevorzugt D kleiner als 1,3, kann auf unterschiedlichem Weg erhalten werden. So kann zum Beispiel im Anschluss an eine Polymerisationsreaktion das erhaltene Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltende Polymer für den Fall, dass dieses eine Polydispersität D größer als beispielsweise 1,6 aufweist, so fraktioniert werden, dass einzelne Fraktionen mit einer Polydispersität D kleiner 1,6 erhalten werden. Diese Fraktionierung nach dem Molekulargewicht erfolgt unter Zuhilfenahme physikalischer Trennmethode und ist beispielsweise in GB 1,000,185 und DE 3242130 beschrieben. Die theoretischen Grundlagen zu diesem Trennverfahren werden beispielsweise Hans Georg Elias,

Makromoleküle, Band 2, 6. Auflage, Weinheim 2001, Seite 311-319 beschrieben.

Bevorzugt sind Methoden, bei denen das gewünschte Molekulargewicht und die gewünschte Polydispersität direkt erhalten werden können. Besonders bevorzugt ist ein Reaktivschmelzklebstoff, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung des Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltenden Polymers nach einem Polymerisationsmechanismus verfahren wird, der eine Polydispersität D von kleiner als 1,8 ermöglicht. Besonders bevorzugte Polymerisationsmethoden sind hier die ionische Polymerisation, die RAFT-Polymerisation oder die ATRP. Auch katalytische Polymerisationsmethoden unter Verwendung von Organometallkomplexen können erfindungsgemäß angewandt werden.

Der Mechanismus der ionischen Polymerisation ist allgemein in der Literatur bekannt (s. Hans Georg Elias, Makromoleküle, Band 1, 6. Auflage, Weinheim 1999, Seite 214-261) und soll hier nicht weiter erläutert werden. Der Mechanismus der ionischen Polymerisation ermöglicht das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung bei einer Polymerisation zu steuern.

Der besondere Vorteil der sogenannten ATRP (**A**tom **T**ransfer **R**adical **P**olymerisation) gegenüber herkömmlichen radikalischen Polymerisationsverfahren ist es, dass das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung regelbar ist.

Bei diesen Verfahren wird eine Übergangsmetallverbindung mit einer Verbindung umgesetzt, welche eine übertragbare Atomgruppe aufweist. Die übertragbare Atomgruppe wird auf die Übergangsmetallverbindung transferiert, wodurch das Metall oxidiert wird. Bei dieser Reaktion bildet sich ein Radikal, das an ethylenische Gruppen addiert. Die Übertragung der Atomgruppe auf die Übergangsmetallverbindung ist jedoch reversibel.

Durch Rückübertragung der Atomgruppe auf die wachsende Polymerkette bildet sich ein kontrolliertes Polymerisationssystem, wobei der Aufbau des Polymers, das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung gesteuert werden kann. Theoretische Grundlagen zu diesem Polymerisationsmechanismus sind in: Hans Georg Elias, Makromoleküle, Band 1, 6. Auflage, Weinheim 1999, Seite 344 erläutert.

Anwendungsbeispiele werden in WO 98/40415, WO 00/47634 und WO 00/34345 offenbart, worauf für Zwecke der Offenlegung ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die ATRP kann beispielsweise wie folgt angewandt werden:

Im allgemeinen lassen sich die Initiatoren für die ATRP durch die Formel $Y(X)_m$ beschreiben, worin Y das Kernmolekül darstellt, welches das Polymer umfasst. Vom Rest Y wird angenommen, dass es Radikale bildet. Der Rest X repräsentiert ein übertragbares Atom oder eine übertragbare Atomgruppe und m stellt eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 10 dar, abhängig von der Funktionalität der Gruppe Y. Falls $m > 1$ ist, können die verschiedenen übertragbaren Atomgruppen X eine unterschiedliche Bedeutung haben. Ist die Funktionalität des Initiators > 2 , so werden sternförmige Polymere erhalten. Bevorzugte übertragbare Atome bzw. Atomgruppen sind Halogene, wie beispielsweise Cl, Br und/oder J.

Wie zuvor erwähnt, wird von der Gruppe Y angenommen, dass sie Radikale bildet, die als Startmoleküle dienen, wobei sich dieses Radikal an die ethylenisch ungesättigten Monomere anlagert. Daher weist die Gruppe Y vorzugsweise Substituenten oder Gruppen auf, die Radikale stabilisieren können. Zu diesen Substituenten gehören unter anderem -CN, -COR und -CO₂R, wobei R jeweils ein Alkyl- oder Arylrest darstellt, Aryl- und/oder Heteroaryl-Gruppen.

Alkylreste sind gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder lineare Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, 2-Methylbutyl, Pentenyl, Cyclohexyl, Heptyl, 2-Methylheptenyl, 3-Methylheptyl, Octyl, Nonyl, 3-Ethylnonyl, Decyl, Undecyl, 4-Propenylundecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Cetyleicosyl, Docosyl und/oder Eicosyltetratriacontyl.

Arylreste sind cyclische, aromatische Reste, die 6 bis 14 Kohlenstoffatome im aromatischen Ring aufweisen. Diese Reste können substituiert sein. Substituenten sind beispielsweise lineare und verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatome, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, 2-Methylbutyl oder Hexyl; Cycloalkylgruppen, wie beispielsweise Cyclopentyl und Cyclohexyl; aromatische Gruppen, wie Phenyl oder Naphthyl; Ethergruppen, Estergruppen sowie Halogenide. Um eine erfindungsgemäße Hydroxylzahl zu erhalten wird mit funktionalisierten Monomeren copolymerisiert. Dazu trägt ein Teil der Monomere hydroxyfunktionalisierte und/oder aminofunktionalisierte und/oder mercaptofunktionalisierte Seitengruppen.

Zu den aromatischen Resten gehören beispielsweise Phenyl, Xylyl, Toluyll, Naphthyl oder Biphenyl.

Der Ausdruck "Heteroaryl" kennzeichnet ein heteroaromatisches Ringsystem, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N oder zwei benachbarte CH-Gruppen durch S oder O ersetzt sind, wie ein Rest von Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Pyridin, Pyrimidin und Benzo[a]furan, die ebenfalls die zuvor genannten Substituenten aufweisen können.

Der Initiator wird im allgemeinen in einer Konzentration im Bereich von 10^{-4} mol/L bis 3 mol/L, vorzugsweise im Bereich von 10^{-3} mol/L bis 10^{-1} mol/L und besonders bevorzugt im Bereich von $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L bis $5 \cdot 10^{-1}$ mol/L eingesetzt, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Aus dem Verhältnis Initiator zu Monomer ergibt sich das Molekulargewicht des Polymeren, falls das gesamte Monomer umgesetzt wird. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis im Bereich von 10^{-3} zu 1 bis 0,5 zu 1, besonders bevorzugt im Bereich von $5 \cdot 10^{-3}$ zu 1 bis $5 \cdot 10^{-2}$ zu 1.

Zur Durchführung der Polymerisation werden Katalysatoren eingesetzt, die mindestens ein Übergangsmetall umfassen. Hierbei kann jede Übergangsmetallverbindung eingesetzt werden, die mit dem Initiator, bzw. der Polymerkette, die eine übertragbare Atomgruppe aufweist, einen Redox-Zyklus bilden kann. Bei diesen Zyklen bilden die übertragbare Atomgruppe und der Katalysator reversibel eine Verbindung, wobei die Oxidationsstufe des Übergangsmetalls erhöht bzw. erniedrigt wird. Man geht davon aus, dass hierbei Radikale freigesetzt bzw. eingefangen werden, so dass die Radikalkonzentration sehr gering bleibt. Es ist allerdings auch möglich, dass durch die Addition der Übergangsmetallverbindung an die übertragbare Atomgruppe die Insertion von ethylenisch ungesättigten Monomeren in die Bindung Y-X bzw. $Y(M)_z-X$ ermöglicht bzw. erleichtert wird, wobei Y und X die zuvor genannten Bedeutung haben und M die Monomeren bezeichnet, während z den Polymerisationsgrad darstellt.

Bevorzugte Übergangsmetalle sind hierbei Cu, Fe, Cr, Ni, Co, Nd, Sm, Mn, Mo, Pd, Pt, Re, Rh, Ir und/oder Ru, die in geeigneten Oxidationsstufen eingesetzt werden. Diese Metalle können einzeln sowie als Mischung eingesetzt werden. Es wird angenommen, dass diese Metalle die Redox-Zyklen der Polymerisation katalysieren, wobei beispielsweise das Redoxpaar Cu^+/Cu^{2+} oder Fe^{2+}/Fe^{3+} wirksam ist. Dementsprechend werden die Metallverbindungen als Halogenide, wie

beispielsweise Chlorid oder Bromid, als Alkoxid, Hydroxid, Oxid, Sulfat, Phosphat, oder Hexafluorophosphat, Trifluormethansulfat der Reaktionsmischung zugefügt. Zu den bevorzugten metallischen Verbindungen gehören Cu_2O , CuBr , CuCl , CuI , CuN_3 , CuSCN , CuCN , CuNO_2 , CuNO_3 , CuBF_4 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})$ $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})$, FeBr_2 , RuBr_2 , CrCl_2 und NiBr_2 .

Es können aber auch Verbindungen in höheren Oxidationsstufen, wie beispielsweise CuBr_2 , CuCl_2 , CuO , CrCl_3 , Fe_2O_3 und FeBr_3 , eingesetzt werden. In diesen Fällen kann die Reaktion mit Hilfe klassischer Radikalbildner, wie beispielsweise AIBN initiiert werden. Hierbei werden die Übergangsmetallverbindungen zunächst reduziert, da sie mit den aus den klassischen Radikalbildnern erzeugten Radikalen umgesetzt werden. Es handelt sich hierbei um die Reverse-ATRP, wie diese von Wang und Matyjaszewski in *Macromolecules* (1995), Bd. 28, S. 7572-7573 beschrieben wurde.

Darüber hinaus können die Übergangsmetalle als Metall in der Oxidationsstufe null, insbesondere in Mischung mit den zuvor genannten Verbindungen zur Katalyse verwendet werden, wie dies beispielsweise in WO 98/40415 dargestellt ist. In diesen Fällen lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung erhöhen. Man nimmt an, dass hierdurch die Konzentration an katalytisch wirksamer Übergangsmetallverbindung erhöht wird, indem Übergangsmetalle in einer hohen Oxidationsstufe mit metallischem Übergangsmetall komproportionieren.

Das molare Verhältnis Übergangsmetall zu Initiator liegt im allgemeinen im Bereich von 0,0001:1 bis 10:1, vorzugsweise im Bereich von 0,001:1 bis 5:1 und besonders bevorzugt im Bereich von 0,01:1 bis 2:1, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Polymerisation findet in Gegenwart von Liganden statt, die mit dem oder den metallischen Katalysatoren eine Koordinationsverbindung bilden können. Diese Liganden dienen unter anderem zur Erhöhung der Löslichkeit der Übergangsmetallverbindung. Eine weitere wichtige Funktion der Liganden besteht darin, dass die Bildung von stabilen Organometallverbindungen vermieden wird. Dies ist besonders wichtig, da diese stabilen Verbindungen bei den gewählten Reaktionsbedingungen nicht polymerisieren würden. Des weiteren wird angenommen, dass die Liganden die Abstraktion der übertragbaren Atomgruppe erleichtern.

Diese Liganden sind an sich bekannt und beispielsweise in WO 97/18247, WO 98/40415 beschrieben. Diese Verbindungen weisen im allgemeinen ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- und/oder Schwefelatome auf, über die das Metallatom gebunden werden kann. Viele dieser Liganden lassen sich im allgemeinen durch die Formel $R^{16}-Z-(R^{18}-Z)_m-R^{17}$ darstellen, worin R^{16} und R^{17} unabhängig H, C_1 bis C_{20} Alkyl, Aryl, Heterocyclyl bedeuten, die ggf. substituiert sein können. Zu diesen Substituenten zählen u. a. Alkoxyreste und die Alkylaminoreste. R^{16} und R^{17} können ggf. einen gesättigten, ungesättigten oder heterocyclischen Ring bilden. Z bedeutet O, S, NH, NR^{19} oder PR^{19} , wobei R^{19} die gleiche Bedeutung wie R^{16} hat. R^{18} bedeutet unabhängig eine divalente Gruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atomen, die linear, verzweigt oder cyclisch sein kann, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen- oder Butylengruppe. Die Bedeutung von Alkyl und Aryl wurde zuvor dargelegt. Heterocyclylreste sind cyclische Reste mit 4 bis 12 Kohlenstoffatome, bei denen ein oder mehrere der CH_2 -Gruppen des Ringes durch Heteroatomgruppen, wie O, S, NH, und/oder NR, ersetzt sind, wobei der Rest R, die gleich Bedeutung hat, wie R^{16} hat.

Eine weitere Gruppe von geeigneten Liganden lässt sich durch die Formel



darstellen, worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig H, C_1 bis C_{20} Alkyl-, Aryl-, Heterocyclyl- und/oder Heteroarylrest bedeuten, wobei die Reste R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 zusammen einen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können.

Bevorzugte Liganden sind hierbei Chelatliganden, die N-Atome enthalten.

Zu den bevorzugten Liganden gehören unter anderem

Triphenylphosphan, 2,2-Bipyridin, Alkyl-2,2-bipyridin, wie 4,4-Di-(5-nonyl)-2,2-bipyridin, 4,4-Di-(5-heptyl)-2,2 Bipyridin, Tris(2-aminoethyl)amin (TREN), N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin, 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethyentetramin und/oder Tetramethylethylendiamin. Weitere bevorzugte Liganden sind beispielsweise in WO 97/47661 beschrieben. Die Liganden können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

Diese Liganden können in situ mit den Metallverbindungen Koordinationsverbindungen bilden oder sie können zunächst als Koordinationsverbindungen hergestellt werden und anschließend in die Reaktionsmischung gegeben werden.

Das Verhältnis Ligand zu Übergangsmetall ist abhängig von der Zähigkeit des Liganden und der Koordinationszahl des Übergangsmetalls. Im allgemeinen liegt das molare Verhältnis im Bereich 100:1 bis 0,1:1, vorzugsweise 6:1 bis 0,1:1 und besonders bevorzugt 3:1 bis 0,5:1, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Je nach erwünschter Polymerlösung werden die Monomere, die Übergangsmetallkatalysatoren, die Liganden und die Initiatoren ausgewählt. Es wird angenommen, dass eine hohe Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen dem Übergangsmetall-Ligand-Komplex und der übertragbaren Atomgruppe wesentlich für eine enge Molekulargewichtsverteilung ist. Ist die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion zu gering, so wird die Konzentration an Radikalen zu hoch, so dass die typischen Abbruchreaktionen auftreten, die für eine breite Molekulargewichtsverteilung verantwortlich sind. Die Austauschrate ist beispielsweise abhängig von der übertragbaren Atomgruppe, dem Übergangsmetall, der Liganden und dem Anion der Übergangsmetallverbindung. Wertvolle Hinweise zur Auswahl dieser Komponenten findet der Fachmann beispielsweise in WO 98/40415.

Die Polymerisation kann bei Normaldruck, Unter- od. Überdruck durchgeführt werden. Auch die Polymerisationstemperatur ist unkritisch. Im allgemeinen liegt sie jedoch im Bereich von -20°C - 200°C , vorzugsweise 0°C - 130°C und besonders bevorzugt 60°C - 120°C .

Die Polymerisation kann mit oder ohne Lösemittel durchgeführt werden. Der Begriff des Lösemittels ist hierbei weit zu verstehen.

RAFT-Polymerisation (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) beruht ebenfalls auf einem radikalischen Mechanismus mit Übertragungsreaktionen und ist wie die ATRP eine wichtige Polymerisationstechnik, um Polymere mit einer engen Molekulargewichtsverteilung und einem kontrollierten Aufbau herzustellen. Dieser Mechanismus wird in WO 98/01478 und EP 0 910 587 beschrieben, worauf für Zwecke der Offenlegung ausdrücklich Bezug

genommen wird. Weitere Anwendungsbeispiele sind in EP 1 205 492 offenbart.

Das Mischen der Verbindung mit freien Isocyanatgruppen mit dem Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltenden Polymer als Bindemittel kann zur Ausbildung einer chemischen Bindung zwischen der Verbindung mit freien Isocyanatgruppen und dem Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltenden Polymer führen. Vorzugsweise erhält man diese Bindung durch eine Kondensationsreaktion beim Erwärmen der Mischung, wobei das Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltende Polymer als Polyolkomponente fungiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen sowohl die Urethan-Vorpolymere als auch ein Produkt, erhältlich aus dem Mischen der Verbindung mit freien Isocyanatgruppen mit dem Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltenden Polymer, ein Verhältnis von Isocyanatäquivalenten zu Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Mercaptoäquivalenten, auch bekannt als der Isocyanatindex, von größer 1 und vorzugsweise nicht größer als 3 auf. Ein Isocyanatindex größer 3 bedingt einen hohen Gehalt an freiem Isocyanat in der fertigen Klebmasse, was beim Aufheizen der Klebmasse auf die Verarbeitungstemperatur zum Auftreten giftiger Dämpfe führt. Der Isocyanatindex kann beispielsweise bei der Polykondensation von Verbindungen mit freien Isocyanatgruppen- und Polyhydroxy-, Polyamino- oder Polymercaptoverbindungen, von einem Fachmann dadurch eingestellt werden, dass diese Verbindungen in einem bestimmten Verhältnis miteinander umgesetzt werden.

Obwohl die Mischung zur Herstellung eines Reaktivschmelzklebstoffs wie oben beschrieben direkt verwendet werden kann, können den

Klebeformulierungen, falls gewünscht, noch Additive wie Weichmacher, verträgliche Klebrigmacher, Katalysatoren, Füllstoffe, Antioxidantien, Pigmente, Stabilisatoren, sowie Haftungsförderer auf Thiol/Silan-Basis beigegeben werden.

Die so erhaltenen Reaktivschmelzklebstoffe werden vorzugsweise bei Temperaturen von etwa 120 °C verarbeitet, ohne dass hierdurch der Temperaturbereich beim Verarbeiten eingeschränkt werden soll.

Vorzugsweise weisen diese Reaktivschmelzklebstoffe bei einer Temperatur von 120 °C Viskositäten, gemessen nach Brookfield, im Bereich von 3 bis 50 Pa.s, vorzugsweise von 3 bis 20 Pa.s auf.

Die Reaktivschmelzklebstoffe zeigen hervorragende Eigenschaften. Hierzu gehört insbesondere, dass die Klebmassen nach endgültigem Aushärten eine hervorragende Scherfestigkeit aufweisen. Nach 7 Tagen Aushärten bei Raumtemperatur bei normaler Luftfeuchtigkeit liegt die Scherfestigkeit vorzugsweise bei größer 10 MPa.

Ebenso weisen diese Reaktivschmelzklebstoffe eine hervorragende Viskositätsstabilität bei 130 °C auf. Vorzugsweise zeigen diese nach 16 Stunden bei 130 °C nur einen Viskositätsanstieg von kleiner 50 %.

Ebenso weisen diese Reaktivschmelzklebstoffe eine hervorragende Lösemittelbeständigkeit auf. Der extrahierbare Anteil einer Klebmasse wurde nach dem Aushärten bestimmt. Dazu wurden diese über einen Zeitraum von 6 Stunden einer Soxletextraktion mit Methylenchlorid unterzogen. Anschließend wurden die so behandelten Proben bei 75 °C getrocknet und der Gewichtsverlust gegenüber der Ausgangsklebmasse wurde durch Wägen bestimmt. Der so bestimmte extrahierbare Anteil liegt bei erfindungsgemäßen Klebmassen vorzugsweise unter 10

Gewichtsprozent, bezogen auf die anfangs eingesetzte, ausgehärtete Klebmasse.

Ebenso können diese Reaktivschmelzklebstoffe in einer bevorzugten Ausführungsform eine offene Zeit, in der der Klebstoff verarbeitet werden kann, von größer 400 Sekunden aufweisen.

Patentansprüche

1. Mischung zur Herstellung eines Reaktivschmelzklebstoffs, die 10 bis 80 Gewichtsprozent einer Verbindung mit freien Isocyanatgruppen und 20 bis 90 Gewichtsprozent eines Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltenden Polymers, erhältlich durch Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere, aufweist,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltende Polymer eine Polydispersität D von weniger als 1,9 aufweist.

2. Mischung nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltende Polymer durch Copolymerisation eines oder mehrerer hydroxyfunktionalisierter und/oder aminofunktionalisierter und/oder mercaptofunktionalisierter Monomere und eines oder mehrerer Monomere ohne Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Mercaptofunktionalität von Alkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure, Vinylestern, Vinylethern, Fumaraten, Maleaten, Styrolen, und Acrylonitrilen erhältlich ist.

3. Mischung nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltende Polymer eine Glastemperatur im Bereich von 15 bis 85 °C aufweist.

4. Mischung nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltende Polymer ein zahlenmittleres Molekulargewicht größer gleich 5 000 g/mol und kleiner gleich 100 000 g/mol aufweist.

5. Mischung nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltende Polymer eine Hydroxylzahl größer gleich 4 und kleiner gleich 80 aufweist.

6. Mischung nach Anspruch 4 oder 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltende Polymer bei einem zahlenmittleren

Molekulargewicht größer gleich 5 000 g/mol und kleiner gleich 25 000 g/mol eine Hydroxylzahl von kleiner gleich 40 aufweist.

7. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Polydispersität des Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltenden Polymers durch Fraktionierung nach dem Molekulargewicht eingestellt wird.

8. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass zur Herstellung des Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltenden Polymers nach einem Polymerisationsmechanismus verfahren wurde, der eine Polydispersität D von kleiner als 1,8 ermöglicht.

9. Mischung nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltende Polymer durch anionische Polymerisation, RAFT oder ATRP erhalten wurde.

10. Mischung nach einem der vorangegangenen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass das die Verbindung mit freien Isocyanatgruppen, ein niedermolekulares Diisocyanat ist und einen organischen Rest mit einem Aromaten aufweist.

11. Mischung nach einem der vorangegangenen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Verbindung mit freien Isocyanatgruppen durch Kondensationspolymerisation einer oder mehrerer niedermolekularer Polyisocyanate mit einem oder mehreren Polyhydroxyverbindungen zu einem Urethan-Vorpolymer erhältlich ist.

12. Mischung nach einem der vorangegangenen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Verbindung, die freie Isocyanatgruppen aufweist, durch Kondensationspolymerisation eines oder mehrerer niedermolekularen Polyisocyanate mit einem oder mehreren Polyamino- und/oder Polymercapto- enthaltenden Verbindungen entweder alleine zusammen mit einem oder mehreren Polyhydroxyverbindungen zu einem Urethan-Vorpolymer erhältlich ist.

13 . Mischung nach einem der Ansprüche 10 bis 12,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Reaktivschmelzklebstoff eine Isocyanatfunktionalität von größer 1 und kleiner gleich 3 aufweist.

14 . Mischung gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass dieser noch Additive wie Weichmacher, verträgliche Klebrigmacher, Katalysatoren, Füllstoffe, Antioxidantien, Pigmente, Stabilisatoren, sowie Haftungsförderer auf Thiol/Silan-Basis aufweist.

15 . Reaktivschmelzklebstoff, erhältlich durch Kondensationsreaktion des Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen und/oder Mercaptogruppen enthaltenden Polymers mit der Verbindung mit freien Isocyanatgruppen einer Mischung nach Anspruch 1 bis 14.

16 . Reaktivschmelzklebstoff nach Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass dieser einen Viskositätsanstieg nach 16 Stunden bei 130 °C von weniger als 50 % aufweist.

17. Reaktivschmelzklebstoff nach Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass dieser nach dem Aushärten weniger als 10 Gewichtsprozent extrahierbare Bestandteile aufweist.

18. Reaktivschmelzklebstoff nach Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass dieser eine offene Zeit von mehr als 400 Sekunden aufweist.

19. Reaktivschmelzklebstoff nach Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass dieser eine Scherfestigkeit nach dem Aushärten von größer 10 MPa aufweist.

20. Verwendung des erfindungsgemäßen Reaktivschmelzklebstoffes zum Verkleben von Holz-, Metall-, Kunststoff- und Glasflächen oder von Kombinationen davon.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/62 C09J175/00 C08G18/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 342 463 B1 (STEPHAN DOUGLAS W ET AL) 29 January 2002 (2002-01-29) column 11, lines 21-24; examples 15,21	1-20
X	EP 1 008 640 A (NITTO DENKO CORP) 14 June 2000 (2000-06-14) tables 3-5	1-20
X	US 4 336 345 A (HAGGARD RICHARD A ET AL) 22 June 1982 (1982-06-22) examples 47,51	1-20
X	US 4 604 426 A (RUBENS LOUIS C) 5 August 1986 (1986-08-05) Sixth illustration	1-20
A	WO 98/20087 A (MINNESOTA MINING & MFG) 14 May 1998 (1998-05-14) Adhesives 6 and 7	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 2004

Date of mailing of the international search report

05/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007824

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6342463	B1	29-01-2002	CA 2206944 A1	30-11-1998
			AT 229986 T	15-01-2003
			AU 727947 B2	04-01-2001
			AU 6373198 A	03-12-1998
			BR 9801712 A	23-11-1999
			CN 1438251 A	27-08-2003
			CN 1201042 A , B	09-12-1998
			DE 69810190 D1	30-01-2003
			DE 69810190 T2	11-09-2003
			EP 0881233 A1	02-12-1998
			ES 2189092 T3	01-07-2003
			FI 981073 A	01-12-1998
			JP 10338706 A	22-12-1998
			NO 982460 A	01-12-1998
			RU 2203905 C2	10-05-2003
			US 6063879 A	16-05-2000
EP 1008640	A	14-06-2000	JP 2001115124 A	24-04-2001
			CA 2291808 A1	08-06-2000
			DE 69918930 D1	02-09-2004
			EP 1008640 A1	14-06-2000
			US 6432475 B1	13-08-2002
US 4336345	A	22-06-1982	US 4226753 A	07-10-1980
			US 4103093 A	25-07-1978
			AU 474396 B2	22-07-1976
			AU 4151972 A	01-11-1973
			BE 782513 A1	23-10-1972
			CA 959999 A1	24-12-1974
			CH 553831 A	13-09-1974
			DE 2218836 A1	09-11-1972
			FR 2134422 A5	08-12-1972
			IL 39270 A	31-05-1977
			IL 50491 A	31-05-1977
			IT 954747 B	15-09-1973
			JP 57027121 B	09-06-1982
			NL 7205475 A	25-10-1972
			SE 386906 B	23-08-1976
			SE 407413 B	26-03-1979
			SE 7600167 A	09-01-1976
			SE 407414 B	26-03-1979
			SE 7600168 A	09-01-1976
			US 4059616 A	22-11-1977
			US 4064161 A	20-12-1977
			US 4056559 A	01-11-1977
			US 4357435 A	02-11-1982
			US 4208313 A	17-06-1980
			ZA 7202652 A	27-06-1973
US 4604426	A	05-08-1986	US 4448933 A	15-05-1984
			US 4532264 A	30-07-1985
WO 9820087	A	14-05-1998	US 5827926 A	27-10-1998
			AU 4816797 A	29-05-1998
			BR 9712921 A	07-12-1999
			CN 1236382 A , B	24-11-1999
			DE 69710910 D1	11-04-2002
			DE 69710910 T2	31-10-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007824

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9820087	A	EP 0937122 A1	25-08-1999
		JP 2001503465 T	13-03-2001
		WO 9820087 A1	14-05-1998
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC/EP2004/007824

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/62 C09J175/00 C08G18/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 342 463 B1 (STEPHAN DOUGLAS W ET AL) 29. Januar 2002 (2002-01-29) Spalte 11, Zeilen 21-24; Beispiele 15,21	1-20
X	EP 1 008 640 A (NITTO DENKO CORP) 14. Juni 2000 (2000-06-14) Tabellen 3-5	1-20
X	US 4 336 345 A (HAGGARD RICHARD A ET AL) 22. Juni 1982 (1982-06-22) Beispiele 47,51	1-20
X	US 4 604 426 A (RUBENS LOUIS C) 5. August 1986 (1986-08-05) Sixth illustration	1-20
A	WO 98/20087 A (MINNESOTA MINING & MFG) 14. Mai 1998 (1998-05-14) Adhesives 6 and 7	1-20



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Oktober 2004

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

05/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lanz, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007824

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6342463	B1	29-01-2002	CA 2206944 A1 30-11-1998
			AT 229986 T 15-01-2003
			AU 727947 B2 04-01-2001
			AU 6373198 A 03-12-1998
			BR 9801712 A 23-11-1999
			CN 1438251 A 27-08-2003
			CN 1201042 A ,B 09-12-1998
			DE 69810190 D1 30-01-2003
			DE 69810190 T2 11-09-2003
			EP 0881233 A1 02-12-1998
			ES 2189092 T3 01-07-2003
			FI 981073 A 01-12-1998
			JP 10338706 A 22-12-1998
			NO 982460 A 01-12-1998
			RU 2203905 C2 10-05-2003
			US 6063879 A 16-05-2000
EP 1008640	A	14-06-2000	JP 2001115124 A 24-04-2001
			CA 2291808 A1 08-06-2000
			DE 69918930 D1 02-09-2004
			EP 1008640 A1 14-06-2000
			US 6432475 B1 13-08-2002
US 4336345	A	22-06-1982	US 4226753 A 07-10-1980
			US 4103093 A 25-07-1978
			AU 474396 B2 22-07-1976
			AU 4151972 A 01-11-1973
			BE 782513 A1 23-10-1972
			CA 959999 A1 24-12-1974
			CH 553831 A 13-09-1974
			DE 2218836 A1 09-11-1972
			FR 2134422 A5 08-12-1972
			IL 39270 A 31-05-1977
			IL 50491 A 31-05-1977
			IT 954747 B 15-09-1973
			JP 57027121 B 09-06-1982
			NL 7205475 A 25-10-1972
			SE 386906 B 23-08-1976
			SE 407413 B 26-03-1979
			SE 7600167 A 09-01-1976
			SE 407414 B 26-03-1979
			SE 7600168 A 09-01-1976
			US 4059616 A 22-11-1977
			US 4064161 A 20-12-1977
			US 4056559 A 01-11-1977
			US 4357435 A 02-11-1982
			US 4208313 A 17-06-1980
			ZA 7202652 A 27-06-1973
US 4604426	A	05-08-1986	US 4448933 A 15-05-1984
			US 4532264 A 30-07-1985
WO 9820087	A	14-05-1998	US 5827926 A 27-10-1998
			AU 4816797 A 29-05-1998
			BR 9712921 A 07-12-1999
			CN 1236382 A ,B 24-11-1999
			DE 69710910 D1 11-04-2002
			DE 69710910 T2 31-10-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007824

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9820087	A	EP 0937122 A1	25-08-1999
		JP 2001503465 T	13-03-2001
		WO 9820087 A1	14-05-1998
<hr/>			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.